

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

01-224353

(43)Date of publication of application : 07.09.1989

(51)Int. CI.

C07C 87/50

C07C 87/62

C09K 9/02

H01L 29/28

H01L 31/04

(21)Application number : 63-050883

(71)Applicant : BANDO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.03.1988

(72)Inventor : MATSUI YOSUKE  
FURUHATA TOMOKAZU  
SHIROTA YASUHIKO

(54) NOVEL AROMATIC AMINE COMPOUND AND PHOTOELECTRIC TRANSFER ELEMENT AND ELECTROCHROMIC DISPLAY ELEMENT USING SAID COMPOUND

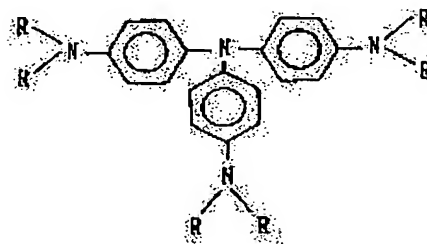
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound expressed by the formula (R is alkyl, aryl or aralkyl).

EXAMPLE: 4,4',4''-Tris(dimethylamino)triphenylamine.

USE: Useful as an organic semiconductor in photocells, photosensors, organic transistors, etc., having a low ionizing potential and low resistance in a nondoping state and formable itself into thin films without using a binder.

PREPARATION: 4,4',4''-Triiodotriphenylamine is reacted with the corresponding aromatic secondary amine in an excessive amount in the presence of a catalyst of an alkaline metal hydroxide, such as sodium hydroxide, and copper, as necessary, in an organic solvent to afford the aimed compound expressed by the formula (in case R is aryl or aralkyl).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration][Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-224353

⑬ Int. Cl.

C 07 C 87/50  
87/62  
C 09 K 9/02  
H 01 L 29/28  
31/04

識別記号

庁内整理番号

C-6785-4H  
Z-6785-4H  
A-6755-4H  
6412-5F  
D-6851-5F

⑭ 公開 平成1年(1989)9月7日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 新規な芳香族アミン化合物、並びにこれを用いる光電変換素子及びエレクトロクロミック表示素子

⑯ 特 願 昭63-50883

⑰ 出 願 昭63(1988)3月3日

⑱ 発 明 者 松 井 洋 介 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学株式会社内

⑲ 発 明 者 古 畑 知 一 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学株式会社内

⑳ 発 明 者 城 田 靖 彦 大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号

㉑ 出 願 人 バンドー化学株式会社 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

㉒ 代 理 人 弁理士 牧 野 逸 郎

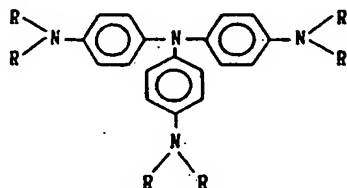
明 細 書

1. 発明の名称

新規な芳香族アミン化合物、並びにこれを用いる光電変換素子及びエレクトロクロミック表示素子

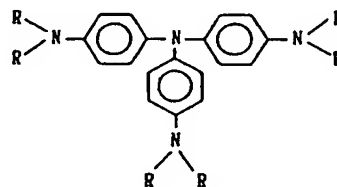
2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中、Rはそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。)  
で表わされる芳香族アミン化合物。

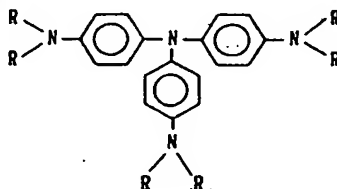
2. 一般式



(式中、Rはそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。)

で表わされる芳香族アミン化合物を有機半導体として用いることを特徴とする光電変換素子。

3. 一般式



(式中、Rはそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。)

で表わされる芳香族アミン化合物を有機半導体

として用いることを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、新規な芳香族アミン化合物に関し、詳しくは、有機半導体として、光電池、光センサ、有機トランジスタ等に用いることができる新規な芳香族アミン化合物に関する。

更に、本発明は、上記新規な芳香族アミン化合物を有機半導体として用いる光電変換素子及びエレクトロクロミック表示素子に関する。

#### 従来の技術

従来、有機半導体としては、代表的には、ドーピングによつて低抵抗化してなるポリビニルカルバゾールの薄膜や、或いはバインダーとしての有機重合体にフタロシアニンを分散させ、これを薄膜化してなるものが知られている。上記ポリビニルカルバゾールは、それ自体では、体積抵抗が $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm} \cdot \Omega$ であつて高いので、電子デバイスに用いるには、物理的、化学的又は電気化学

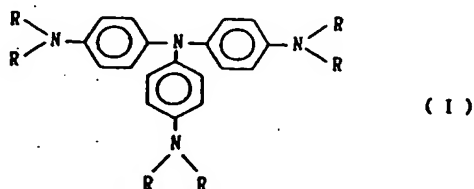
的なドーピングによつて低抵抗化する必要があり、他方、上記フタロシアニンは、それ自体では薄膜化し得ないために、薄膜化するためにはバインダーの使用が不可欠である。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、上記したような従来の有機半導体における問題を解決するためになされたものであつて、イオン化電位が低く、非ドーピング状態にて低抵抗であると共に、それ自体でバインダーを用いずに薄膜化することができる有機半導体として有用な新規な芳香族アミン化合物を提供することを目的とする。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明による新規な芳香族アミン化合物は、一般式



(式中、Rはそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。)

で表わされることを特徴とする。

上記一般式 (I) において、Rは好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~4の低級アルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6~1.8のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチル等の炭素数6~20のアラルキル基を示す。従つて、特に好ましい芳香族アミン化合物の具体例として、例えば、4,4',4'-トリス (ジメチルアミノ) トリフェニルアミン、4,4',4'-トリス (フェニル-m-トリルアミノ) トリフェニルアミン、4,4',4'-トリス (ジフェニルアミノ) トリフェニルアミン、4,4',4'-トリス (ベンジルフエニルアミノ) トリフェニルア

ミン等を挙げることができる。

本発明による芳香族アミン化合物のうち、Rがアリール基又はアラルキル基であるものは、例えば、4,4',4'-トリヨードトリフェニルアミンに対応する芳香族第2級アミンの過剰量を水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物と銅のような触媒の存在下に必要に応じて有機溶剤中で反応させた後、反応生成物を有機溶剤に溶解させ、触媒を濾別し、次いで、適宜の溶出液を用いて反応生成物をカラム・クロマトグラフィーにて分離精製することによつて得ることができる。

他方、Rがアルキル基であるものは、例えば、メチル基であるものは、4,4',4'-トリメチルトリフェニルアミンをジメチル硫酸にてN-メチル化し、得られた第4級塩をヨウ化カリウムにてヨウ化物塩として分離し、これを減圧下で加熱して、脱メチル化することによつて得ることができる。

このようにして得られる本発明による芳香族アミン化合物は、いずれも安定な化合物であつて、

ドーピングをせずとも、低い抵抗を有し、しかも、溶剤流延法によつて薄膜化することができる。従つて、かかる薄膜は、例えば、有機半導体として、ショットキー型固体光電変換素子に用いることができる。

また、本発明によるアミン化合物は、いずれも安定な酸化還元反応性を示し、適当な電解質、例えば、過塩素酸テトラアンモニウムと、必要に応じて、ポリアクリル酸等のようなバインダーと共に、ネサ・ガラスのような透明な電極上に薄膜を形成させ、これに背電極を配設することによつて、完全固体エレクトロクロミック表示素子として用いることができる。

更に、その低抵抗を利用して、有機半導体として用いることもできる。

#### 発明の効果

以上のように、本発明による新規な芳香族有機アミン化合物は、イオン化電位が低く、非ドーピング状態にて低抵抗であると共に、それ自体でバインダーを用いずに薄膜化することができる有機

半導体として用いることができ、例えば、光電変換素子やエレクトロクロミック表示素子に好適に用いることができる。

#### 実施例

以下に実施例によつて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によつて何ら限定されるものではない。

##### 実施例 1

(4,4',4"-トリリス(ジメチルアミノ)トリフェニルアミンの合成)

4,4',4"-トリリアミノトリフェニルアミン 5.81 g をジメチル硫酸 12.6 g と反応させた後、反応混合物に過剰のヨウ化カリウムを加えて、得られた第4級塩を沈殿させて、ヨウ化物塩を得た。これを減圧下で加熱し、脱ヨウ化メチルさせて、題記化合物 3.92 g を得た。塩基性アルミナカラムにてベンゼンを用いて精製し、更に、昇華精製して、題記化合物 3.01 g (収率 40.2%) を得た。赤外線吸収スペクトルを第1図に示す。

融点 152 ~ 153 °C

質量分析 (親ピーク) 374 (m/e)

元素分析 (C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>として)

	C	H	N
計算値	76.96	8.07	14.96
測定値	77.14	8.15	14.71

##### 実施例 2

(4,4',4"-トリリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミンの合成)

4,4',4"-トリヨードトリフェニルアミン 6.23 g、ジフェニルアミン 10.1 g、水酸化カリウム 6.8 g、銅粉 4.5 g 及びデカリン 10 ml を窒素雰囲気中で 160 °C で 6 時間反応させた後、反応混合物をベンゼンに溶解し、不溶物を濾別した。得られたベンゼン溶液をシリカゲル・カラムクロマトグラフィーにて処理して、反応生成物を淡黄白色固体として分離し、これをベンゼンから再結晶して、題記化合物 3.0 g (収率 40.2%) を得た。赤外線吸収スペクトルを第2図に示す。

融点 275 ~ 276 °C

質量分析 (親ピーク) 746 (m/e)

元素分析 (C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>として)

	C	H	N
計算値	86.86	5.63	7.51
測定値	86.92	5.70	7.38

##### 実施例 3

(4,4',4"-トリリス(フェニル-m-トリルアミノ)トリフェニルアミンの合成)

4,4',4"-トリヨードトリフェニルアミン 6.23 g、3-フェニル-m-トリルアミン 11.0 g、水酸化カリウム 6.8 g、銅粉 4.5 g 及びデカリン 10 ml を窒素雰囲気中で 170 °C で 7 時間反応させた後、反応混合物をベンゼンに溶解し、不溶物を濾別した。得られたベンゼン溶液をシリカゲル・カラムクロマトグラフィーによつて処理して、反応生成物を分離し、これをベンゼン/ヘキサンから再結晶して、題記化合物 3.7 g (収率 46.4%) を白色柱状結晶として得た。赤外線吸収スペクトルを第3図に示す。

融点 210 ~ 211 °C

質量分析 (親ピーク) 788 (m/e)

元素分析 ( $C_{17}H_{14}N_2$ として)

	C	H	N
計算値	86.80	6.09	7.11
測定値	86.58	6.25	7.01

また、この化合物のDSCチャートを第4図に示す。初回の走査においては、昇温に際して、融解に起因する吸熱を示すピークを206℃に有するが、降温に際しては、何らピークが生じない。第2回目の走査においては、化合物の結晶化に伴って、170℃付近に幅広い発熱ピークが観測されると共に、206℃に吸熱ピークが観測される。

#### 実施例4

(4,4',4"-トリリス(ベンジルフェニルアミノ)トリフェニルアミンの合成)

4,4',4"-トリヨードトリフェニルアミン6.23g、ベンジルフェニルアミン11.0g、水酸化カリウム6.8g、銅粉4.5g及びデカリン10mlを窒素雰囲気中で160℃で12時間反応させた後、反応混合物をベンゼンに溶解し、不溶物を濾別した。得られたベンゼン溶液からベンゼンを留

去した後、残渣を中性アルミナ・カラムクロマトグラフィーによつてテトラヒドロフランにて溶出させ、ベンゼン/エタノールから再結晶して、題記化合物1.1g(収率15.0%)を白色針状結晶として得た。赤外線吸収スペクトルを第5図に示す。

融点 200~203℃

質量分析(親ピーク) 788(m/e)

元素分析 ( $C_{37}H_{28}N_4$ として)

	C	H	N
計算値	86.80	6.09	7.11
測定値	86.98	6.08	6.95

以下に本発明によるアミン化合物を用いる光電変換素子及びエレクトロクロミック表示素子の例を参考例として挙げる。

#### 参考例1

4,4',4"-トリリス(フェニル-m-トリルアミノ)トリフェニルアミンをベンゼンに溶解させ、ネサ・ガラス板上に塗布し、加熱乾燥させて、膜厚20μmの薄膜を形成させた。

第6図に示すように、上記薄膜1上にアルミニウムを蒸着して電極2とし、銀ペーストにてアルミニウム電極及びネサ・ガラス3にリード線4及び5を接続し、かくして、ショットキー型固体光電変換素子を作製した。

この素子においては、4,4',4"-トリリス(フェニル-m-トリルアミノ)トリフェニルアミンがp-型半導体として機能して、アルミニウム電極との界面にショットキー型障壁が形成されるために、暗所にてアルミニウム電極に対して、ネサ・ガラス電極に正電圧を印加するとき、順方向となる明確な整流特性を示した。±3Vにおける整流比は25であつた。

また、上記素子に366nmの光を照射したときの電流-電圧特性を第7図に示す。フィルファクター0.25、アルミニウム電極を透過した光に対する変換効率0.08%であつた。

#### 参考例2

4,4',4"-トリリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミンのサイクリック・ボルタモグラムの

第8図に示し、また、4,4',4"-トリリス(フェニル-m-トリルアミノ)トリフェニルアミンのサイクリック・ボルタモグラムの第9図に示す。溶剤としてアセトニトリル、支持電解質としてt-BuN<sup>+</sup>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>を用い、スキヤン速度は100mV/秒とした。また、電位はSCEに対するものである。

これらから明らかなように、本発明によるアミン化合物は、非常に安定した酸化還元反応性を示し、前述したようにエレクトロクロミック表示素子を形成する。これら素子は、通電によつて緑色乃至紫色を呈し、逆方向への通電によつて消色する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は4,4',4"-トリリス(ジメチルアミノ)トリフェニルアミン、第2図は4,4',4"-トリリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン、第3図は4,4',4"-トリリス(フェニル-m-トリルアミノ)トリフェニルアミンのそれぞれの赤外線吸収スペクトルを示し、第4図は4,4',4"-トリリス

(フェニル-m-トリルアミノ)トリフェニルアミンのDSCチャートを示し、第5図は4,4'-トリリス(ベンジルフエニルアミノ)トリフェニルアミンの赤外線吸収スペクトルを示す。

また、第6図は、一般に、ショットキー型固体光電変換素子の断面図を示し、第7図は、4,4'-ジフェニル-4'-m-トリルアミノトリフェニルアミンの薄膜を用いて得られたショットキー型固体光電変換素子に366nmの光を照射したときの電流-電圧特性を示し、第8図は4,4',4'-トリリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン、第9図は4,4',4'-トリリス(フェニル-m-トリルアミノ)トリフェニルアミンのそれぞれのサイクリック・ボルタモグラムを示す。

1…薄膜、2…電極、3…ネサ・ガラス。

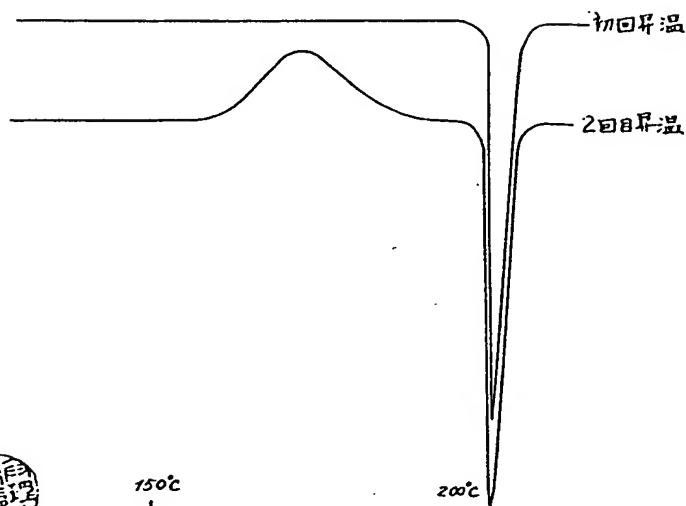
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎  
特許出願人 バンドー化学株式会社



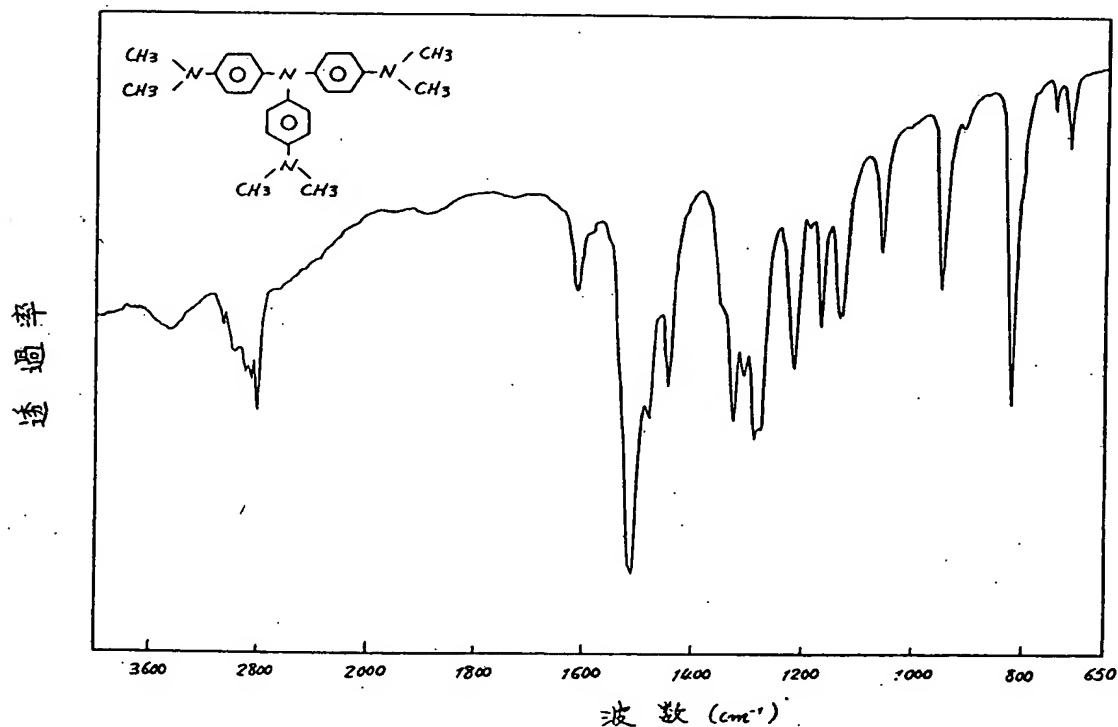
150℃

200℃

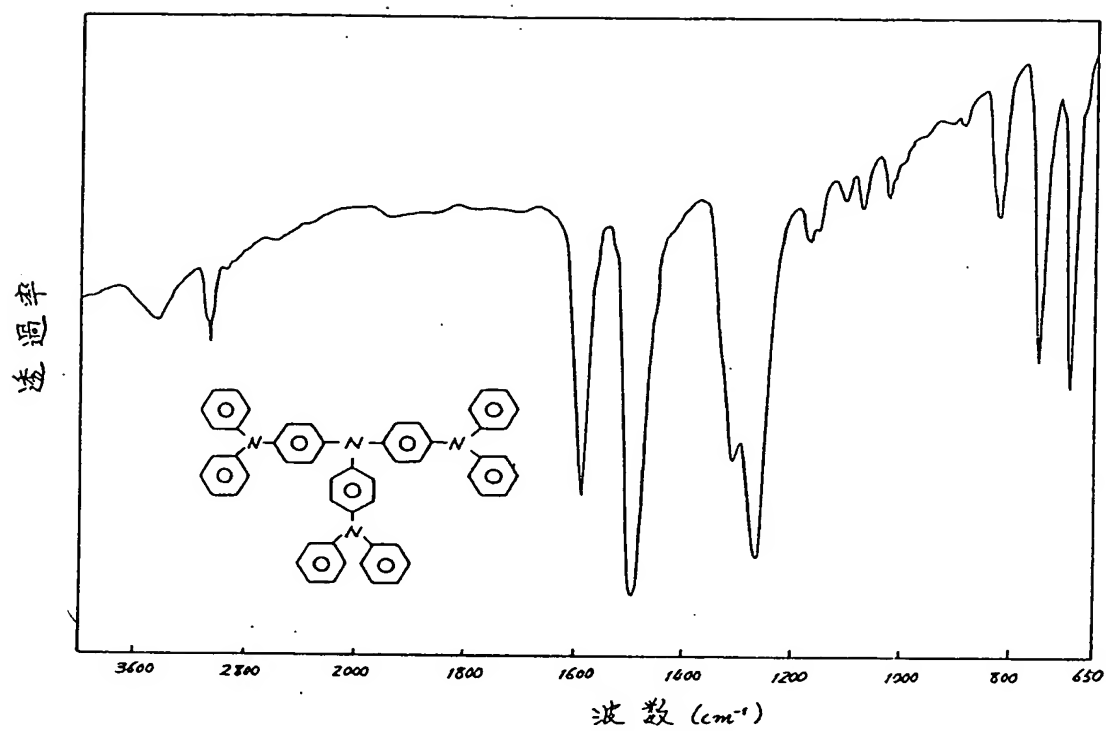
第4図



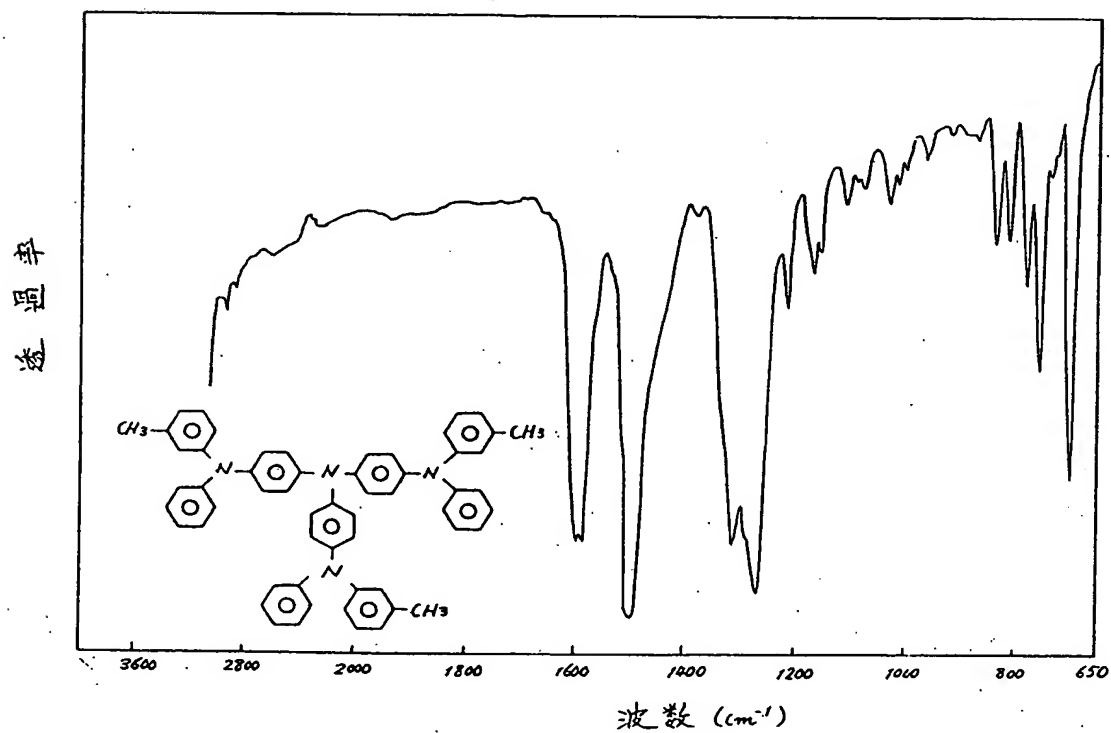
第1図



第2図

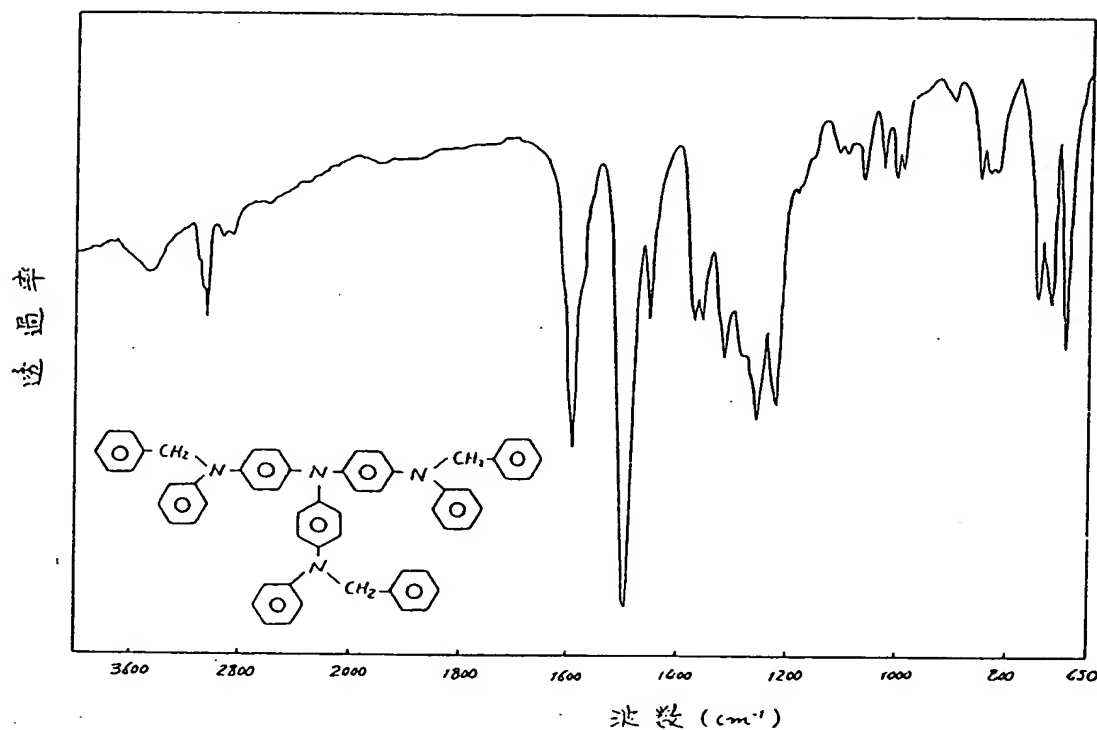


第3図

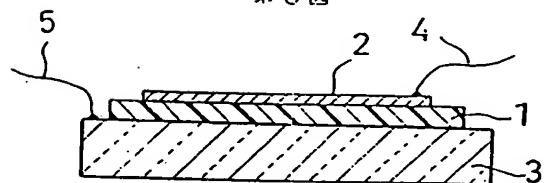




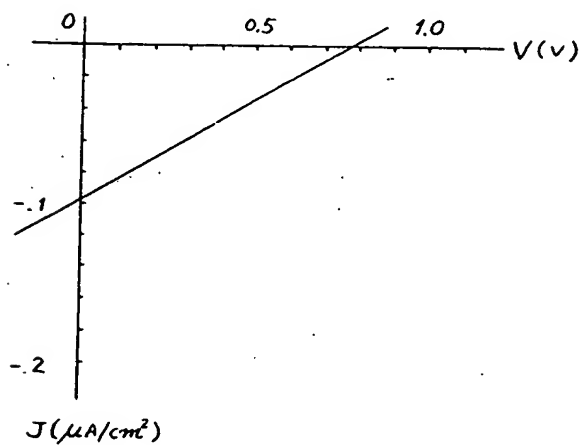
第5図



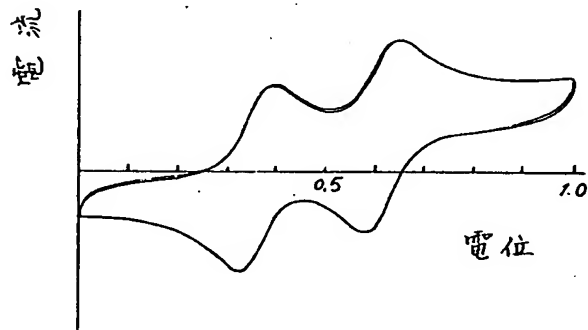
第6図



第7図



第8図



第9図

